

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-3727

(P2002-3727A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 101/00  
C 0 8 K 5/5357  
C 0 8 L 25/04  
51/04  
C 0 9 K 21/12

識別記号

F I  
C 0 8 L 101/00  
C 0 8 K 5/5357  
C 0 8 L 25/04  
51/04  
C 0 9 K 21/12

テ-マコト(参考)  
4 H 0 2 8  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願2000-187457(P2000-187457)

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(22)出願日 平成12年6月22日(2000.6.22)

(72)発明者 山中 克浩

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(72)発明者 安藤 真一

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 篤博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

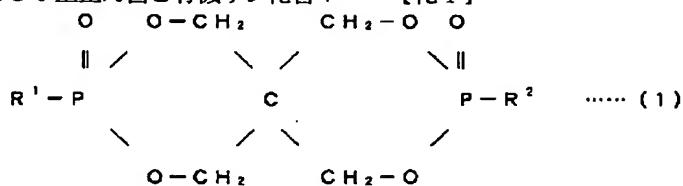
(57)【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、高い難燃性を有するノンハロゲンのゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 有機重合体からなる、殊にスチレン系樹脂を主とする樹脂成分(A成分)および(B)特定の環状有機リン化合物を少なくとも30重量%含む有機リン化合物(B成分)からなり、A成分100重量部に対して、B成分が1~70重量部であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機重合体からなる樹脂成分(A成分)および(B) 下記一般式(1)で表される環状有機リン化合物を少なくとも30重量%含む有機リン化合物\*



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一又は異なっていてもよく、炭素数6~20のアラルキル基である。)

【請求項2】 樹脂成分(A成分)は、スチレン系樹脂を少なくとも50重量%含有する樹脂成分である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 樹脂成分(A成分)は、ゴム変性スチレン系樹脂を少なくとも50重量%含有する樹脂成分である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 樹脂成分(A成分)は、耐衝撃性ポリスチレンを少なくとも50重量%含有する樹脂成分である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 下記式で表される荷重たわみ温度保持率(M)が、少なくとも85%を与える請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

$$M = (y/x) \times 100$$

(但し、xは樹脂成分自体の成形品の荷重たわみ温度(℃)を示し、yは樹脂成分および有機リン化合物による樹脂組成物の成形品の荷重たわみ温度(℃)を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性に優れ、高い難燃性を有する樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂などの熱可塑性樹脂のような有機重合体は耐衝撃性に優れ、さらに成形性も優れていることから、オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品など多岐の分野で使用されている。しかし、これらの有機重合体は、易燃性のために、その用途は制限されている。有機重合体、殊にスチレン系樹脂の難燃化の方法としてはハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、製品の安全性を高めるためにオフィスオートメーション機器や、家電製品の成形品には、アメリカの規格であるアンダーライターズラボラトリ(UL)社のサブジェクト94にもとづく難燃試験の規制が年々厳しくなっており、より高度の難燃化が要求されている。

【0003】 従来、スチレン系樹脂の難燃性を向上させる方法として、例えばスチレン系樹脂、メラミン等の窒

\*物(B成分)からなり、A成分100重量部に対して、B成分が1~70重量部であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

## 【化1】

$$\text{P}-\text{R}^2 \dots \dots (1)$$

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

\

/

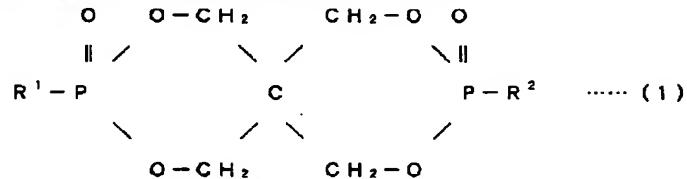
\

燃樹脂組成物においては、難燃性は達成されるけれども耐熱性に劣り、殊にOA機器ハウジング等の高い耐熱性を要求される用途に使用することは困難であり、その改善が求められている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れ、着火溶融滴下型の難燃性能を持つ樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明者は、前記目的を達成するため、鋭意検討した結果、有機重合体、殊にスチレン系樹脂を主として含有する樹脂に、特定の環状有機リ

10 化合物を含む有機リン化合物を特定量配合することにより、殊に耐熱性に優れ、耐衝撃性および難燃性の良好\*



【0011】(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一又は異なっていてもよく、炭素数6~20のアラルキル基である。)

【0012】本発明において、A成分の樹脂成分は有機重合体であり、かかる有機重合体としては、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂がある。熱可塑性樹脂としては、塩素化ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、A S樹脂、A B S樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリカルボイミド、液晶樹脂、複合化プラスチックなどがある。熱硬化性樹脂としては、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂などがある。上記樹脂は1種または2種以上が混合されて用いられてもよい。

【0013】また、好ましい樹脂成分として、スチレン系樹脂を少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも80重量%含有する樹脂成分である。さらに、樹脂成分として実質的にスチレン系樹脂のみを使用することも好ましく採用される。

【0014】かかるスチレン系樹脂としては、スチレン、α-メチルスチレン及びβ-メチルスチレン等のスチレン誘導体の単独重合体又は共重合体、これらの単量体とアクリロニトリル、メチルメタクリレート等のビニルモノマーとの共重合体、ポリブタジエン等のジエン系

\*な樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、(A)有機重合体からなる樹脂成分(A成分)および(B)下記一般式(1)で表される環状有機リン化合物を少なくとも30重量%含む有機リン化合物(B成分)からなり、A成分100重量部に対して、B成分が1~70重量部であることを特徴とする難燃性樹脂組成物が提供される。

## 【0010】

## 【化2】

20 ゴム、エチレン・プロピレン系ゴム、アクリル系ゴムなどにスチレン及び/又はスチレン誘導体、又はスチレン及び/又はスチレン誘導体と他のビニルモノマーをグラフト重合させたものである。かかるスチレン系樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体(S B S)、水添スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体(水添S B S)、水添スチレン・イソブレン・スチレン共重合体(S E P S)、耐衝撃性ポリスチレン(H I P S)、アクリロニトリル・スチレン共重合体(A S樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(A B S樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体(M B S樹脂)、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(M A B S樹脂)、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体(A A S樹脂)、アクリロニトリル・エチレンプロピレン系ゴム・スチレン共重合体(A E S樹脂)等の樹脂、又はこれらの混合物が挙げられる。

30 【0015】これらのスチレン系樹脂のなかでも、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましく、耐衝撃性ポリスチレンが特に好ましく用いられる。

40 【0016】かかるゴム変性スチレン系樹脂は主に芳香族ビニル系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体を必須成分とする単量体混合物を加えて公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合することにより得られる。

【0017】前記ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴムおよび上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル

50

系ゴム、およびエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(E P D M)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0018】上記ゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト共重合可能な单量体混合物中の必須成分である芳香族ビニル单量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、バラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましい。

【0019】上記ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体成分は、好ましくは1~15重量%、より好ましくは2~10重量%であり、さらに好ましくは2~8.5重量%であり、芳香族ビニル系重合体成分は、好ましくは9.9~8.5重量%、より好ましくは9.8~9.0重量%であり、さらに好ましくは9.8~9.1.5重量%である。この範囲内では得られる樹脂組成物の耐熱性、耐衝撃性および剛性のバランスが向上し、また、不飽和結合が少なく酸化され難くなり熱安定性に優れるため好ましい。

【0020】上記ゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度 $\eta_{sp}/C$ (0.5 g/dlのトルエン溶液を30°Cで測定)は、好ましくは0.20~1.50 dl/gであり、より好ましくは0.45~1.20 dl/gであり、さらに好ましくは0.60~1.00 dl/gである。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ に関する上記条件を満たすための手段としては、重合開始材料、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。還元粘度が高くなると耐熱性および耐衝撃性に優れる。

【0021】また、A成分の樹脂成分において、特に好ましくは(A-1)耐衝撃性ポリスチレン50~100重量%および(A-2)ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂およびフェノール樹脂よりなる群より選ばれた樹脂0~50重量%よりなる樹脂成分が好ましく使用される。

【0022】本発明において、B成分として使用する有機リン化合物は、上記一般式(1)で表される環状有機リン化合物を少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、さらに好ましくは少なくとも80重量%含む有機リン化合物である。さらに、有機リン化合物として実質的にかかる環状有機リン化合物のみを使用することも好ましく採用される。かかる環状有機リン化合物を特定量以上使用することにより、難燃性および耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0023】上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または異なっていてもよく、炭素数6~20のアラルキル基(アリールアルキル基)であり、そのアルキル部分としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が好ましく、アリール部分としては、炭素数1~5のアルキル基等の置換基があつてもよいフェ

ニル基、ナフチル基が好ましい。

【0024】R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の具体例としては、ベンジル、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチルおよび2-フェニルイソプロピル等が挙げられ、なかでもベンジル、フェネチルおよび2-フェニルイソプロピルが好ましく使用される。

【0025】かかる環状有機リン化合物は、基本的に隣接ジオール骨格にアルキルホスホン酸ジクロリドを反応させることによって得られる。かかる反応は、例えば、米国特許第4174343号明細書に開示されている。また、隣接ジオール骨格に三塩化リンを反応させることによって得られた化合物にアラルキルアルコールを反応させ、高温でArbuzo<sup>v</sup>転移を行うことによって得られる。かかる反応は、例えば米国特許第3141032号明細書、特開昭54-157156号公報、特開昭53-39698号公報に開示されている。

【0026】具体的に、本発明で使用されるかかる環状有機リン化合物は、ペンタエリスリトールにベンジルホスホン酸ジクロリド、フェネチルホスホン酸ジクロリド、ナフチルメチルホスホン酸ジクロリド、クミルホスホン酸ジクロリド等を反応させる事によって得られる。或いは、ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させた後、得られた化合物にベンジルアルコール、フェネチルアルコール等を反応させ、得られた化合物を170°C~200°Cで加熱することによって得られる。

【0027】上記B成分の有機リン化合物において、上記一般式(1)で表わされる環状有機リン化合物以外の他の成分として、赤りん、トリフェニルホスフェート、ビス(ノニルフェニル)フェニルホスフェート、ノニルフェニルジフェニルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェートおよび縮合リン酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が好ましく使用される。

【0028】上記樹脂成分100重量部(A成分)に対して、上記有機リン化合物(B成分)の配合量は1~70重量部であり、より好ましくは2~55重量部、さらに好ましくは3~35重量部である。1重量部より少ないと得られる樹脂組成物は難燃性に劣り好ましくなく、70重量部より多く配合すると樹脂組成物の物性、殊に耐衝撃性低下の原因となり、またコスト的に不利でもあり好ましくない。

【0029】一般に、有機重合体に有機リン化合物を配合することにより、耐熱性(荷重たわみ温度)が大幅に低下することが知られている。しかしながら、本発明により得られた樹脂組成物は、使用する樹脂成分自体からの荷重たわみ温度保持率(M)が好ましくは少なくとも85%であり、より好ましくは少なくとも90%であり、かかる保持率の範囲では実用上大きな欠点となり得ず、樹脂成分本来の高い耐熱性を保持することを特徴と

する。

【0030】ここで、かかる荷重たわみ温度保持率(M)は、A成分の樹脂成分自体の成形品の荷重たわみ温度x(°C)とA成分の樹脂成分およびB成分の有機リソルvin化合物からなる樹脂組成物の成形品の荷重たわみ温度y(°C)との関係において、 $M = (y/x) \times 100$ (%)の計算式で算出される。荷重たわみ温度は、ASTM-D648に準拠した方法で1/4インチ試験片を用いて1.81MPa(18.5Kg荷重)で測定される。

【0031】また、本発明で好適に用いられるスチレン系樹脂組成物は、その荷重たわみ温度の値が、好ましくは65~85°Cの範囲である。

【0032】本発明の樹脂組成物は、上記有機リソルvin化合物(B成分)を配合することにより、実質的にハロゲン系難燃剤を含有せずに、耐熱性が保持され、UL-94規格の難燃レベルV-2が少なくとも達成される。

【0033】本発明の難燃性樹脂組成物には、種々の他のノンハロゲン系難燃剤及び難燃助剤、例えば金属水酸化物、ジクミル等のラジカル発生剤、シリコーンオイルなどを添加しても良い。かかるシリコーンオイルとしては、ポリジオルガノシロキサンを骨格とし、好ましくはポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサンあるいはそれらの任意の共重合物、混合物であり、なかでもポリジメチルシロキサンが好ましく用いられる。その粘度は好ましくは0.8~5000センチボイズ(25°C)、より好ましくは10~1000センチボイズ(25°C)、さらに好ましくは50~500センチボイズ(25°C)であり、かかる粘度の範囲のものは難燃性に優れ好ましい。かかるシリコーンオイルの配合量は、上記樹脂成分10重量部に対して、0.5~10重量部の範囲が好ましい。

【0034】本発明の難燃性樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの劣化防止剤、滑剤、帶電防止剤、離型剤、可塑剤、ガラス繊維、炭素繊維などの補強繊維、タルク、マイカ、ワラストナイトなどの充填剤、顔料などの着色剤などを添加しても良い。前記添加剤の使用量は、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の種類に応じて適切に選択できる。

【0035】本発明の難燃性樹脂組成物は、通常A成分、B成分および必要に応じてその他の成分を、V型ブレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合し、かかる予備混合物は混練機に供給し、溶融混合される。混練機としては、種々の溶融混合機、例えば、ニーダー、単軸または二軸押出機などが使用でき、なかでも二軸押出機などを用いてかかる樹脂組成物を好ましくは150~250°C、より好ましくは170~220°C程度の温度で溶融して、サイドフィーダーにより液体成分を注入

し、押出し、ペレタイザーによりペレット化する方法が好ましく使用される。

【0036】本発明の難燃性樹脂組成物は、殊に耐熱性が良好であり、オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品などの種々の成形品を成形する材料として有用である。このような成形品は慣用の方法、例えば、ペレット状の難燃性樹脂組成物を射出成形機を用いて、例えば、好ましくは160~220°C程度のシリンダー温度で射出成形することにより製造できる。

【0037】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は下記の方法で行った。

【0038】(1) 難燃性(UL-94評価)

難燃性は厚さ1/8インチのテストピースを5本用い、難燃性の評価尺度として、米国UL規格のUL-94に規定されている垂直燃焼試験に準じて評価を行った。どの試験片も炎を取り去った後の燃焼が30秒以内で、滴下して消火するものがV-2であり、この評価基準以下のものをnot Vとした。

【0039】(2) 還元粘度( $\eta_{sp}/C$ )

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25°Cで2時間振とうし、5°C、4000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出し、メタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlを毛細管径約0.3mmであるオストワルド型粘度計に入れ、30°Cでこの溶液の流下秒数 $t_1$ を測定した。一方、同じ粘度計でトルエンの流下秒数 $t_0$ を測定し、以下の式により算出した。このときトルエンの流下秒数 $t_0$ は240秒程度になる。

$$\eta_{sp}/C = (t_0/t_1 - 1)/C \quad (C: \text{ポリマー濃度g/dl})$$

【0040】(3) ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体成分量

核磁気共鳴測定装置(バリアン製、UNITY300)により水素原子の核磁気共鳴を測定し、スチレンユニットと、ブタジエンユニットのモル比よりゴム状重合体成分量を算出した。

【0041】(4) 荷重たわみ温度(HDT)、荷重たわみ温度保持率(M)

荷重たわみ温度は、ASTM-D648に準拠した方法により1/4インチ試験片を用いて1.81MPa(18.5Kg荷重)で測定した。また、荷重たわみ温度保持率(M)は、使用した樹脂成分自体の荷重たわみ温度x(°C)と樹脂組成物の荷重たわみ温度y(°C)を測定し、 $M = (y/x) \times 100$ (%)の計算式により算出した。

【0042】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(イ) ゴム変性スチレン系樹脂

還元粘度 $\eta_{ss}/C = 0.96 \text{ dL/g}$ 、ゴム成分7.9重量%である耐衝撃性ポリスチレン(以下HIPS-1と称する)を用いた。還元粘度 $\eta_{ss}/C = 0.78 \text{ dL/g}$ 、ゴム成分4.3重量%である耐衝撃性ポリスチレン(以下HIPS-2と称する)を用いた。

(ロ) 有機リン化合物

①一般式(1)でR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がともにベンジル基である環状有機リン化合物(以下FR-1と称する)

②一般式(1)でR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がともにフェネチル基である環状有機リン化合物(以下FR-2と称する)

③一般式(1)でR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がともにフェニル基である環\*

樹脂組成物	樹脂成分	単位	実施例1		実施例2		比較例1	比較例2	比較例3
			種類	HIPS-1	HIPS-1	HIPS-1			
	重量部	100	100	100	100	100			
	有機リン化合物			FR-1	FR-2	-	FR-3	TPP	
	重量部	15	15	-	-	15	15	10	
評価結果	HDT(1/4インチ)	°C	80.6	80.1	79.4	81.6	63.1		
	HDT保持率	%	101.5	100.9	-	102.8	79.5		
	難燃性(1/8インチ)	判定	V-2	V-2	notV	notV	V-2		
	消炎秒数(平均)		14.5	14.2	全焼	21.8	15.9		

【0045】

※※【表2】

樹脂組成物	樹脂成分	単位	実施例3		実施例4		比較例4	比較例5
			種類	HIPS-2	HIPS-2	HIPS-2		
	重量部	100	100	100	100	100	100	100
	有機リン化合物			FR-1	FR-2	-	TPP	
	重量部	10	10	-	-	-	5	
評価結果	HDT(1/4インチ)	°C	71.2	70.9	70.7	55.3		
	HDT保持率	%	100.7	100.3	-	78.2		
	難燃性(1/8インチ)	判定	V-2	V-2	notV	V-2		
	消炎秒数(平均)		11.2	10.8	全焼	10.5		

【0046】

【発明の効果】本発明は、難燃性および耐熱性に優れた樹脂組成物を提供するものであり、この樹脂組成物はオ★

★フィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品等の種々の成形品を成形する材料として有用であり、その奏する工業的効果は格別である。

フロントページの続き

(72)発明者 竹谷 豊

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

F ターム(参考) 4H028 AA35 AA42 BA06  
4J002 AC031 BB031 BB121 BB241  
BC021 BC031 BC051 BC061  
BC071 BC081 BC091 BD041  
BE041 BG061 BN141 BN151  
BN161 BP011 CC031 CC181  
CF071 CF161 CF211 CG001  
CH071 CH091 CK011 CK021  
CL001 CM021 CM041 CN011  
CN031 EW126 FD130 FD136  
GC00 GN00